

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10278417 A

(43) Date of publication of application: 20 . 10 . 98

(51) Int. Cl

B41M 5/00
B32B 5/18
B32B 7/02
B32B 27/00
B32B 27/36
B41J 2/01
// C08J 7/04

(21) Application number: 09099801

(71) Applicant: DAICEL CHEM IND LTD

(22) Date of filing: 01 . 04 . 97

(72) Inventor: MIZUMOTO SEIJI

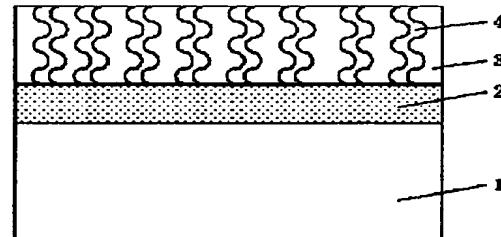
(54) RECORDING SHEET AND ITS MANUFACTURE

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve ink absorptiveness, print quality, water resistance, an antblocking property and transparency according to usage by providing an ink absorptive layer on at least one side of a base material and providing a porous layer made mainly of a polymer on the ink absorptive layer.

SOLUTION: An ink absorptive layer 2 is provided on at least one side of a base material film 1, and a porous layer 3 that is made of mainly a polymer on the ink absorptive layer 2. Such composition makes ink to be absorbed quickly by the porous layer 3 after arriving at the surface of a recording sheet. After that the ink absorptive layer 2 holds reliably the ink and prevents the ink from staying long on the surface of the recording sheet and thereby prevents the ink from flowing out and getting mixed, and provides good image resolution. And the porous layer 3 acts as a protective layer, provides water resistance and an antblocking property.



特開平10-278417

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int. C1. ⁶	識別記号	F I
B 4 1 M	5/00	B 4 1 M 5/00
B 3 2 B	5/18	B 3 2 B 5/18
7/02	1 0 3	7/02 1 0 3
27/00		27/00 F
27/36		27/36
審査請求 未請求 請求項の数 8	F D	(全 6 頁) 最終頁に続く

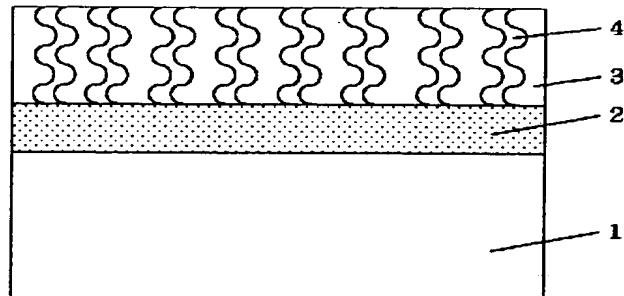
(21) 出願番号	特願平9-99801	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鐵砲町1番地
(22) 出願日	平成9年(1997)4月1日	(72) 発明者	水元 清治 兵庫県相生市赤坂1-6-12
		(74) 代理人	弁理士 ▲吉▼川 俊雄

(54) 【発明の名称】記録用シートおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐水性、耐ブロッキング性等の実用性に優れ、かつインクの吸収性、画像の解像度等の記録性にも優れており、特にインクジェット記録用として、また、オフセット印刷、フレキソ印刷などの記録用シートの提供を目的とする。

【解決手段】 基材の少なくとも片面にインク吸収層を設け、該インク吸収層の上に、主として重合体からなる多孔質層を設けたことを特徴とする記録用シート。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも片面にインク吸収層を設け、該インク吸収層の上に、主として重合体からなる多孔質層を設けたことを特徴とする記録用シート。

【請求項2】 多孔質層が、主として親水性重合体からなることを特徴とする請求項1記載の記録用シート。

【請求項3】 多孔質層が主として酢酸セルロースからなることを特徴とする請求項2記載の記録用シート。

【請求項4】 多孔質層の平均孔径が、0.005~10μmである請求項1記載の記録用シート。

【請求項5】 インク吸収層の厚さが5~50μmであり、多孔質層の厚さが1~100μmである請求項1記載の記録用シート。

【請求項6】 波長400nmの光線透過率が70%以上である請求項1記載の記録用シート。

【請求項7】 多孔質層が、重合体をインク吸収層の上に塗布後、多孔性構成を形成することによって形成されることを特徴とする請求項1記載の記録用シートの製造方法。

【請求項8】 多孔質層が、主として重合体、該重合体の良溶剤、及び該良溶剤より高沸点である重合体の貧溶剤からなる塗布液をインク吸収層の上に塗布し、乾燥により良溶剤及び貧溶剤を順次除去することによって形成されることを特徴とする請求項1記載の記録用シートの製造方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は記録用シートに関するものであり、さらに詳しくはインクの吸収性、耐水性、色再現性に優れた、インクジェット記録用OHPシート等の透明性記録用シートおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易であり、低騒音で印字品質に優れていることから、近年急速に普及しつつある。インクジェット記録においては、ノズルの詰まりを防ぐために乾燥性の低いインクが用いられ、安全性、記録適性の点から水系のものが一般的である。インクはノズルから記録用シートにむけて小滴で射出され、記録用シートは、速やかにインクを吸収することが要求される。インク吸収性の低い記録用シートでは、記録終了後もインクが長時間表面に残り、装置の一部や取扱い者に触れたり、重ね合わされたりすると、記録部分が汚れ、実用上問題である。また、高密度画像部では、多量に供給されたインクが吸収されず、混合して記録画像の解像度が低下したり、記録紙表面で流れ出すなどの問題が生じて使用できない。

【0003】 この問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされてきた。例えば、特開昭59-17

4381号公報、特開昭60-224578号公報に

は、支持体上に澱粉、水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子からなる受容層を設けることが提案されているが、インク吸収性を満足しているにしても、耐水性が悪く、受容層や記録部が水に溶けたり、表面がべとついてシートを積層した場合ブロッキングを生じたりする問題を有するものであった。

【0004】 また、特公平3-72460号公報には、液体透過性表面層と液体吸収性下層との組合せからなり、液体透過性表面層が液体や液体適用装置との接触時にその原形を保持することができる液体吸収用複合媒質が提案されている。インクの吸収性、耐ブロッキング性は向上するが、液体吸収性下層の液体吸収性が液体透過性表面層の液体吸収性より大きいと規定されており、インクが記録紙に深く浸透してインク濃度が出にくい欠点を有する。

【0005】 さらに、インク吸収層として多孔質層を設け、毛細管作用によりインクを吸収させるものも提案されており、特開昭58-110287号公報、特開平5-51470号公報には、シリカなどの粒子を凝集し、

20 粒子同志の間隙により構成される空孔を有する多孔質層を支持体上に設けた記録用シートが提案されている。これらは、インクの吸収性は向上するが、粒子による光の散乱のため透明性が低く、透明性が必要とされるオーバーヘッドプロジェクター(OHP)シートなどには不適である。

【0006】 また、特開昭59-178288号公報には、多孔性インク吸収層を設け、インク吸収後、加熱処理することにより透明化することを特徴とする記録材が提案されているが、透明化には150°Cでの加熱処理が必要であり、実用的ではない。

【0007】 特開昭61-86251号公報には、液体吸収性層に多孔性プラスチックシート薄膜層を積層する記録シートが提案されているが、多孔性プラスチックシート薄膜層は疎水性であるポリエチレンまたはポリプロピレンフィルムで形成されているため水性インクの透過性は低く、また、多孔性プラスチックシート薄膜層が熱圧着で積層されるため、孔がつぶれたり、変形するという問題がある。

【0008】

40 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、これまで述べてきた問題点を解決し、インク吸収性、印字品質が良好で耐水性、アンチブロッキング性に優れ、用途に応じて透明性に優れた記録用シートを提供することにある。本発明者らは、鋭意検討した結果、基材の少なくとも片面にインク吸収層を設け、該インク吸収層の上に親水性重合体からなる多孔質層を設けることにより、上で述べた課題を解決できることを見出だし、本発明を完成了。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基材の少なく

とも片面にインク吸収層を設け、該インク吸収層の上に、主として重合体からなる多孔質層を設けたことを特徴とする記録用シートおよびその製造方法を提供するものである。上記構成とすることにより、インクが記録シート表面に到達後、多孔質層によって速やかに吸収され、その後インク吸収層により確実に保持されることにより、記録シート表面にインクが長時間残留せず、インクの流れ出しや混合が生じず良好な画像解像度を得ることができる。また、多孔質層が保護層として作用するため、優れた耐水性、耐ブロッキング性も得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明における多孔質層を構成する重合体は、多孔質層形成時に、層表面および孔の表面において、インクに対する濡れ性が高いものであれば特に制限はなく、オレフィン系重合体、アクリル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ビニル系重合体、アクリル系重合体、ポリウレタン、ポリスルホン、エポキシドから誘導される重合体、セルロース誘導体等があげられ、対象となるインクの種類によって適宜選択すれば良いが、一般的に使用されるインクは水性インクが多く、上記重合体のうちでも特に親水性重合体が好ましい。なお、本発明において親水性重合体とは、重合体表面において水に対する接触角が80度未満の物をさす。接触角は、室温下で重合体面上に水滴をおいた時、水滴の広がりが停止した時点で水滴の表面と重合体面との交点において、水滴に引いた接線と重合体面のなす角の水滴側の角度を指す。

【0011】上記親水性重合体としては、酢酸セルロース、エチルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体、ポリアミド、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリN-メチルアクリルアミド、ポリビニルビロドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ポリ酢酸ビニル及びその部分ケン化物、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその部分ケン化物、ステレン-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体などが挙げられ、特に好ましくは酢酸セルロースが良い。また、テフロン、ポリエチレン、ポリスチレンなど上記定義においては疎水性である重合体であっても、界面活性剤、潤滑剤などの添加や塗布、プラズマ処理等の方法により表面に親水性を付与させることにより、本発明の親水性重合体に含まれる。

【0012】本発明におけるインク吸収層は、インクを吸収し得る高分子化合物であれば、特に制限はなく、オレフィン系重合体、ステレン系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ビニル系重合体、ア

リル系重合体、ポリウレタン、ポリスルホン、エポキシドから誘導される重合体、セルロース誘導体等が挙げられるが、特に水溶性高分子あるいは水に不溶であっても吸水性を有する高分子化合物であることが好ましい。

【0013】水溶性高分子あるいは吸水性を有する高分子化合物としては、澱粉、コーンスター、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、デキストリン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルローススルフェート、シアノエチルセルロース、ポリビニルアルコール、アクリル酸-ポリビニルアルコール共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸ナトリウム、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルスルホン酸ナトリウム、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリート塩酸塩、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルビロドンなどが挙げられるが、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロドン等が挙げられ、特に好ましくは、酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体などの酢酸ビニル系共重合体が良い。

【0014】上記酢酸ビニル系共重合体とは酢酸ビニルと以下に記載するモノマーとの共重合体であり、その部分ケン化物も含まれる。モノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウムなどの(メタ)アクリル酸塩、メチル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ含有(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有モノマー、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー、ステレンスルホン酸およびそのナトリウム塩などのスルホン酸基またはその塩を含有するモノマー、クロトン酸およびそのナトリウム塩などのカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー、無水マレイン酸などの酸無水物を含有するモノマー、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ステレン、ビニルメチルエーテル、ビニルトリスアルコキシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。

【0015】本発明に用いられる基材としては、特に制限はなく、紙、塗工紙、不織布またはプラスチックフィ

ルムもしくはシートが挙げられるが、透明性、強度、実用上の点からプラスチックフィルムが好ましい。上記プラスチックフィルムとしては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエスチルなどが挙げられ、さらに、透明性に問題がなければ、これらの共重合体、ブレンド物、架橋物も用いることができる。これらの内、機械的強度、作業性などの点からポリエチレンが好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。プラスチックフィルムには必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、滑材、顔料、紫外線吸収剤などを添加してもよい。また、インク吸収層との接着性を向上させる目的で、コロナ放電処理やアンダーコート処理などを行うこともできる。

【0016】本発明において多孔質層は、良溶剤と貧溶剤とを用いて高分子をミクロ相分離させる相分離法、高分子を発泡させて孔を形成する発泡法、高分子フィルムを延伸処理する延伸法、放射線を高分子フィルムに照射して孔を形成する放射線照射法、溶剤に可溶な高分子または無機塩類と前記溶剤に不溶な高分子からなるフィルムから前記溶剤により可溶成分を抽出除去して孔を形成する抽出法、高分子粒子を部分融着したりバインダーなどで固めて粒子間の間隙を孔として利用する焼結法などにより形成することができる。これらの形成法の中で、重合体、重合体の良溶剤および良溶剤より高沸点である重合体の貧溶剤を含んでなる塗布液を塗布後、乾燥することにより多孔質層が得られる乾式相転換法が量産性に優れているので好ましい。

【0017】乾式相転換法による多孔質層の形成方法は次のとおりである。重合体、該重合体の良溶剤及び該良溶剤より高沸点である重合体の貧溶剤を含んでなる塗布液を基材上に塗布し、乾燥を行うと沸点の低い良溶剤が先に蒸発する。この良溶剤の蒸発の進行に伴い、重合体の溶解性は低下し、重合体はミセルを形成し貧溶剤相と相分離する。さらに貧溶剤の蒸発が進むと、ミセル同士が接触して網目構造が形成され、貧溶剤の蒸発の完了により、多孔質層が形成される。

【0018】上記良溶剤は、特に制限はなく、使用する重合体によって適宜選択すれば良いが、重合体として酢酸セルロースを用いる場合、好ましくは、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジオキサン、ジメトキシエタン、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテートおよびこれらの混合物が好ましく、特にメチルセロソルブが好ましい。

【0019】上記貧溶剤とは、使用する重合体に対する溶解性が低い溶剤である。貧溶剤としては、上記良溶剤よりも沸点が高ければ、特に制限はなく、使用する重合

体及び良溶剤によって適宜選択すれば良いが、重合体として酢酸セルロースを用いる場合、好ましくは、蟻酸アミル、シクロヘキサンオール、メチルシクロヘキサンオール、安息香酸エチルおよびこれらの混合物が良く、特に好ましくはシクロヘキサンオールが良い。

【0020】上記重合体、良溶剤及び貧溶剤の混合割合は、特に限定されず、重合体、良溶剤及び貧溶剤の種類、目的とする多孔質層の空孔比率等によって適宜選択すれば良い。

10 【0021】上記重合体、良溶剤及び貧溶剤の混合方法は、常法により、重合体を良溶剤に添加溶解し、貧溶剤を添加して攪拌混合する等の方法で行えば良い。

【0022】多孔質層の塗布方法は、特に限定されず、ロールコーティング、エアナイフコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、バーコーティング、コンマコーティング法など公知の方法を適用することができる。

20 【0023】多孔層の乾燥方法は、特に限定されないが、乾式相転換法を用いる場合においては、まず良溶剤が蒸発して重合体がミセル化し、続いて該重合体のミセル同士が接触して網目構造を形成するよう貧溶剤が蒸発するように温度、蒸気圧等が制御される必要がある。

【0024】本発明において、インク吸収層の形成方法は常法による。即ち、高分子化合物を溶媒に溶解・分散した後、多孔層と同様の方法により基材上に塗布し、乾燥する等の方法により形成される。インク吸収層を構成する高分子化合物を溶解する溶媒は、使用する高分子化合物を溶解・分散し、所定の膜厚になるよう塗布可能なものであれば、特に限定はされない。

30 【0025】多孔質層において形成される空孔の孔径は好ましくは0.005~10μmが良く、さらに好ましくは、0.005~1μmが良く、特に、0.005~0.1μmが最適である。0.005μm未満では、インクの吸収性が不十分なおそれがあり、10μmを越えると、耐水性や印字品質が低下しやすい。

【0026】インク吸収層および多孔質層の厚さは用途によって適宜選択されるが、インク吸収層の厚さ5~50μm、かつ、多孔質層の厚さ1~100μmが好ましく、特に好ましくは、インク吸収層の厚さ10~30μ

40 m、かつ、多孔質層の厚さ3~50μmとするのが好適である。インク吸収層の厚さが5μm未満では、インクが十分に吸収されないおそれがあり、50μmを越える場合には、透明性が低下したり、記録用シートがカールするおそれがある。多孔質層の厚さが1μm未満では、耐水性が不十分であり、100μmを越える場合には、透明性が低下したり、インクの吸収性が低下するおそれがあるので好ましくない。

【0027】本発明の記録シートにおいて、インク吸収層および多孔質層は基材の片面のみに形成されていても、両面に形成されていてもよい。

【0028】また、本発明の記録シートは、可視光に対し透明であるのが好ましく、特に好ましくは波長400nmの光線透過率が70%以上であるのが良い。

【0029】本発明において、インク吸収層および多孔質層には、本発明の特性を損なわない範囲で、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑材、顔料、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤等の添加剤を添加してもよい。

【0030】試験例

以下に、試験例により本発明の効果をさらに詳細に説明する。

試験例1 光線透過率の測定

実施例1の記録シートについて、波長400nmの光線透過率測定を分光光度計U-3300（株式会社日立製作所製）で行った結果、光線透過率は78%と良好な透明性を示した。

10

- ◎ 紙棒への付着なし
- 紙棒へインクが少し付着し、印字部分が薄くなる
- × 拭いた部分の被覆層が完全に剥離する

【0033】試験例4 画像の解像度評価

実施例1、2、比較例1の記録シートに対し、キャノン製インクジェットプリンター（BJC-600J）によ

*

- ◎ ドットの周囲への滲みがほとんどない
- ドットの周囲への滲みが少しあり、実測値が120μmを超える
- × ドットの周囲への滲みがあり、隣接するイエローとマゼンダのドットの境目が不明瞭である

【0034】試験例5 耐ブロッキング性の評価

記録用シートを2枚以上重ねて、40g/cm²の荷重★

★をかけ、40°C、90%RH湿度下で1日保存し、下記の評価基準に従い判断した。

- ◎ マッティング、ブロッキングともになし
- マッティングはあるが、ブロッキングなし
- × ブロッキングしている

【0035】試験例2～5の結果を表1に示す。

☆☆【表1】

	試験2 インク 吸収性	試験3 耐水性	試験4 画像の 解像度	試験5 耐ブロッキ ング性
実施例1	1分	◎	◎	◎
実施例2	30秒以下	◎	◎	◎
比較例1	2分	×	○	×

表1の結果より、実施例1、2の記録シートは、比較例1の記録シートに比べ、インクの吸収性、耐水性、画像解像度、耐ブロッキング性のそれぞれについて優れていることが分かる。

【0036】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げるが、これらの一例に限定されるものではない。

実施例1

厚さ100μmの易接着処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム（ICIジャパン製、メリネックス70

5）上に変性酢酸ビニル（日本合成化学製、OKS-7158G）の15%水溶液を塗布し、120°Cで3分間乾燥して厚さ15μmのインク吸収層を設けた。さらにこの上に、酢酸セルロース（酸化度：5.5、平均重合度：170）のメチルセロソルブ8%溶液100重量部にシクロヘキサンオール23.8重量部を添加したドープを塗布し、35°C、90%RHの雰囲気下で5分間乾燥したのち、120°Cで3分間乾燥して、平均孔径が0.08μmの孔が高密度に存在する厚さ5μmの多孔質膜を形成した。

50

【0037】実施例2

厚さ100μmの易接着処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム（ICIジャパン製、メリネックス705）上に変性酢酸ビニル（日本合成化学製、OKS-7158G）の15%水溶液を塗布し、120°Cで3分間乾燥して厚さ15μmのインク吸収層を設けた。さらにこの上に、酢酸セルロース（酸化度：5.5、平均重合度：170）のメチルセロソルブ8%溶液100重量部にシクロヘキサンノール45重量部を添加したドープを塗布し、35°C、90%RHの雰囲気下で5分間乾燥したのち、120°Cで3分間乾燥して、平均孔径が1.1μmの孔が高密度に存在する厚さ5μmの白色多孔質膜を形成した。

【0038】比較例1

厚さ100μmの易接着処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム（ICIジャパン製、メリネックス705）上に変性酢酸ビニル（日本合成化学製、OKS-7158G）の15%水溶液を塗布し、120°Cで3分間乾燥して厚さ15μmのインク吸収層を設けた。

【0039】

【発明の効果】本発明の記録用シートは、記録用シートは、インク吸収層の上に主として重合体からなる多孔質層を設けることにより、多孔質層が保護層として作用し、耐水性、耐ブロッキング性等の実用性に優れ、かつインクの吸収性、画像の解像度等の記録性にも優れており、特にインクジェット記録用として、また、オフセット印刷、フレキソ印刷などの記録用シートに適している。また、本発明の記録用シートの製造法により、インク吸収層を損なうことなく、容易に記録用シートを製造することができる。

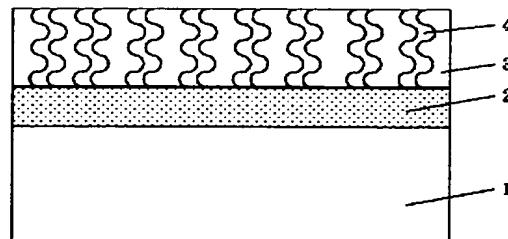
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態の一例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 基材フィルム
- 2 インク吸収層
- 3 多孔質層
- 4 孔

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

B 4 1 J 2/01

C 0 8 J 7/04

H

// C 0 8 J 7/04

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y